

PCT/JP 99/02828

27.05.99

09/463565

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP99 12828

REC'D 16 JUL 1999

WIPO PCT

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 5月28日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第147117号

出 願 人
Applicant (s):

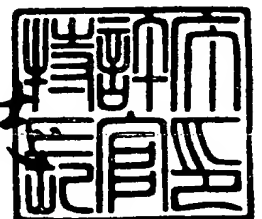
松下電器産業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3042988

【書類名】 特許願

【整理番号】 2210891035

【提出日】 平成10年 5月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/64

【発明の名称】 リチウム二次電池用正極板の製造方法およびその製造方法により製造された正極板を備えたリチウム二次電池

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 橋本 達也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 村井 祐之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大花 頼人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 松野 博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浅野 英也

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078204

【弁理士】

【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用正極板の製造方法およびその製造方法により製造された正極板を備えたりチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔よりなる集電体に電極活物質を含んだスラリーを塗布した後乾燥して製造するリチウム二次電池用正極板の製造方法において、前記するスラリーの塗布に先行して前記集電体の表面にあらかじめクロム酸化物層を形成するクロメート処理をすることを特徴とするリチウム二次電池用正極板の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の製造方法で製造された正極板を備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池、具体的にはリチウム二次電池、特にその正極板の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、リチウム二次電池用電極板の製造においては、電極活物質と集電体の密着性を高めるために集電体の表面にコロナ放電処理を行う方法が特開平 7-135023 号公報の開示によって知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この製造方法により作製したリチウム二次電池用正極板においては、ペースト状態での正極活物質と結着剤および増粘剤との濡れ性や電極活物質と集電体の密着性は改善されるが、塗布乾燥後に長期間にわたっての高温保存や充放電の繰り返しで活物質による集電体の腐食が起こり、集電体からの活物質の剥離、脱落が生じ、放電容量の低下や負荷特性の悪化を促すといった問題があった。

【0004】

そこで、本発明は前記する従来からの課題を解決して活物質による集電体の腐食が少く、集電体からの活物質の剥離や、脱落が少くて放電容量が大きいリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は前記の課題を解決するもので、金属箔よりなる集電体に電極活物質を含んだスラリーを塗布した後に乾燥して製造するリチウム二次電池用正極板の製造方法において、前記するスラリーの塗布に先行して、表面にクロム酸化物層を形成するクロメート処理をした集電体を用いることとしたものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池用正極板の製造方法によれば、表面にクロメート処理をした集電体上に、電極活物質を含んだスラリーを塗布した後に乾燥してリチウム二次電池用正極板を作製する。この正極板を使用したリチウム二次電池は繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑制することができる。

【0007】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0008】

まず、正極板1の製造方法を説明する。正極活物質として LiCoO_2 粉末を50重量部、導電剤としてアセチレンブラックを1.5重量部、結着剤としてポリ4 弗化エチレン50重量部水溶液を7重量部、そして、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1重量部水溶液を41.5重量部を配合し混合分散して正極スラリーである正極用ペーストを得た。次に、この正極用ペーストをあらかじめクロム酸化物層を表面に形成するクロメート処理をした厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にダイコーターを用いて両面塗布して乾燥後、ポリ4 弗化エチレンの熔融温度である200から300℃で正極板を加熱して、集電体と正極合剤層の密着

性を改良させる。この後、厚み 0.18 mm に圧延し、切断してシート状の正極板 1 を作製した。

【0009】

次に負極板 2 の製造方法を説明する。負極活物質として鱗片状黒鉛粉末 50 重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 重量部を水 99 重量部に溶解した水溶液 45 重量部、そして、結着剤としてスチレンブタジエンゴム 5 重量部を配合し混合分散して負極用スラリーである負極用ペーストを作製した。得られた負極用ペーストをダイコーターを用いて厚さ 50 μ m の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布乾燥し、厚み 0.2 mm に圧延し、切断してシート状の負極板 2 を作製した。

【0010】

電解液は、炭酸エチレン 30 容量%と、炭酸ジエチル 50 容量%とプロピオン酸メチル 20 容量%との混合液に LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度に溶解したものからなる。この電解液は、電池ケース内に収容され、正極活物質層および負極活物質層内に含浸されて、電池反応において、多孔質なセパレータ 3 の微小孔を通して正極板 1 と負極板 2 間のリチウムイオンの移動を担う。

【0011】

電池ケース 4 は、耐有機電解液性のステンレス鋼板を深絞り成形して得たケース本体と、封口板 5 と、封口板 5 と電池ケース 4 との間を絶縁し気密に密閉する絶縁性のガスケット 6 とからなる。

【0012】

本発明のリチウム二次電池の一実施例は図 1 に示すような円筒形リチウム二次電池で、前記本発明により得られた正極板 1 を用いた極板群と、電解液と、これらを収容する電池ケース 4 からなる。極板群は、シート状の前記正極板 1 と、シート状の負極板 2 と、正極板 1 と負極板 2 間を絶縁するシート状のセパレータ 3 と、正極リード 7 と、負極リード 8 と、上部絶縁板 9 と、下部絶縁板 10 とからなる。セパレータ 3 は多孔質ポリエチレンフィルムであり、これらが重ねられ渦巻き状に巻回されて、円筒形の電池ケース 4 内に収容されている。

【0013】

前記する正極板 1 を用いて電池を作製し、そのサイクル特性を確認した。電池は、直径 17 mm、高さ 50 mm の寸法のものを作製した。

【0014】

その比較例として、正極集電体の表面にクロメート処理を行わず、他は同じ製造方法で作製した正極板を用いたリチウム二次電池と、本発明の製造法により製造した正極板を備えたリチウム二次電池のサイクル寿命特性を図 2 に示す。

【0015】

充電は 500 mA の定電流で行い 4.1 V になった時点で 4.1 V の定電圧充電に切り換え、合計 2 時間充電を行った。放電は 20℃ 720 mA で行い、放電電位が 3.0 V になった時点で放電を終了し次の充電を開始した。この図より本発明の製造方法によるリチウム二次電池用正極板を備えた電池は、従来の方法により製造したリチウム二次電池用正極板を有する電池と比較して、充放電を繰り返しても容量の劣化が少なくサイクル特性に優れていることがわかる。これは、本発明の製造方法により得たリチウム二次電池用正極板を備えた電池は、正極集電体表面をクロメート処理を行うことで、クロメート処理した集電体表面の被膜は腐食するものの活物質が集電体に直接には接しないため活物質による集電体の腐食を低減し、腐食反応時に界面付近で発生する水素ガスの生成を抑制することができるので正極合剤と集電体との密着性が改良されたためで、これにより、充放電での正極合剤の膨脹収縮によっても正極合剤が集電体から剥れ難くなったことが原因である。

【0016】

また、これらの正極板を備えたリチウム二次電池を充電状態で 60℃ 20 日間保存し、その後常温にて数回充放電を行った後、720 mA で放電を行い電圧が 3.0 V に達するまでの容量を求め、その保存前の容量に対する割合を表 1 に示した。

【0017】

【表 1】

充電サイクル特性	本発明の製造方法により製造した正極板を備えた電池	従来の製造方法により製造した正極板を備えた比較例電池
(保存後の容量／保存前の容量)×100 (%)	99	93

【0018】

表 1 に示すとおり、高温保存においても本発明の製造方法により製造した正極板を備えたりチウム二次電池は容量の劣化が少なくなることが明らかとなった。

【0019】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、長期間の保存や繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を極めて小さく抑制することができる。また、高温下に長期間放置するような条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑制することができる。また、電池組立工程における塗膜の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例により製造した正極板を備えたりチウム二次電池の半截断面図

【図 2】

サイクル寿命特性を比較した図

【符号の説明】

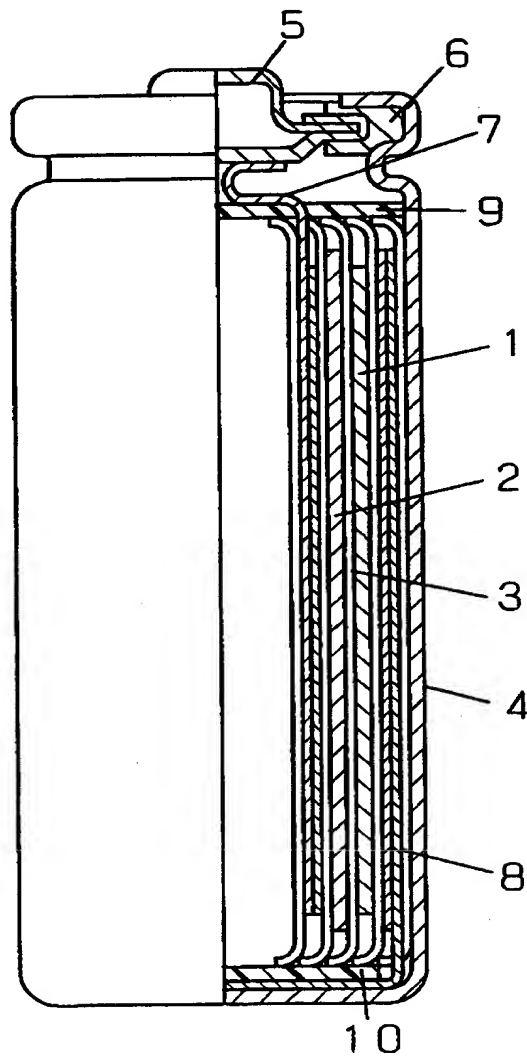
1 正極板

- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 ガスケット
- 7 正極リード
- 8 負極リード
- 9 上部絶縁板
- 10 下部絶縁板

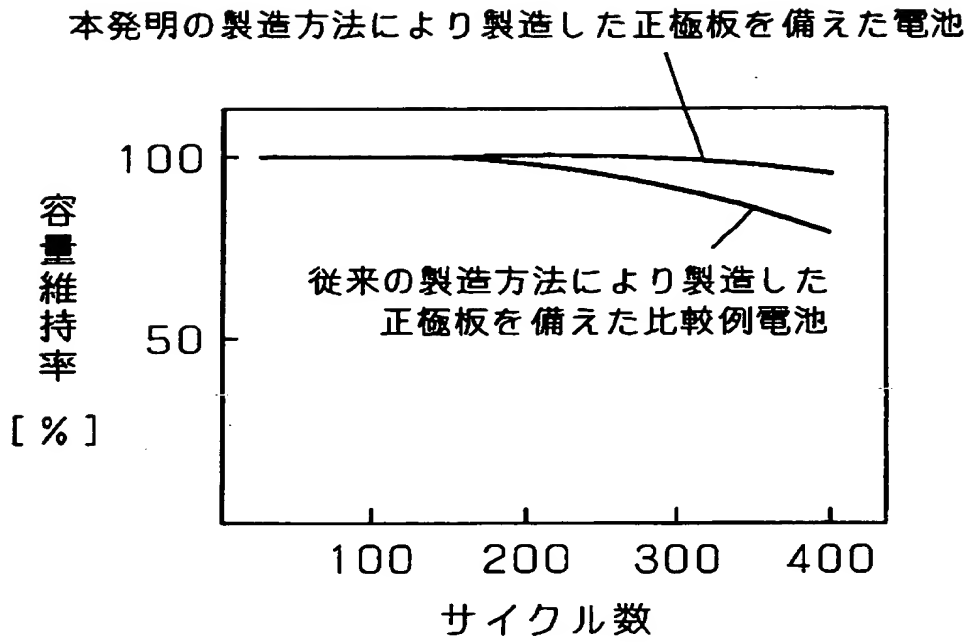
【書類名】 図面

【図 1】

- | | | | |
|---|-------|----|-------|
| 1 | 正極板 | 6 | ガスケット |
| 2 | 負極板 | 7 | 正極リード |
| 3 | セパレータ | 8 | 負極リード |
| 4 | 電池ケース | 9 | 上部絶縁板 |
| 5 | 封口板 | 10 | 下部絶縁板 |



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極板の製造方法を改良して、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を極めて小さく抑えることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極板の製造工程として、表面にクロム酸化物層を形成するクロメート処理を施した集電体に正電極合剤のスラリーを塗布した後に乾燥して正極板を製造する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100078204
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 松下電器産業株式
会社内
【氏名又は名称】 滝本 智之
【選任した代理人】
【識別番号】 100097445
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業
株式会社 知的財産権センター
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社